

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/39897 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :	<b>B05D</b>	[DE/DE]; Eichhornshöhe 13, 64668 Rimbach (DE). <b>ENENKEL, Peter</b> [DE/DE]; Kantstrasse 20, 67258 Hesenheim (DE). <b>SCHROF, Wolfgang</b> [DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP00/11589	
(22) Internationales Anmeldedatum:	21. November 2000 (21.11.2000)	(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b> ; 67056 Ludwigshafen (DE).
(25) Einreichungssprache:	Deutsch	(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
(26) Veröffentlichungssprache:	Deutsch	(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(30) Angaben zur Priorität:	199 57 900.8 1. Dezember 1999 (01.12.1999) DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):	<b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b> [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und		<b>Veröffentlicht:</b>
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	<b>BECK, Erich</b> [DE/DE]; Schillerstrasse 1, 68526 Ladenburg (DE). <b>DEIS, Oliver</b>	— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIGHT CURING OF RADIATION CURABLE MATERIALS UNDER A PROTECTIVE GAS

A2

(54) Bezeichnung: LICHTHÄRTUNG VON STRAHLUNGSHÄRTBAREN MASSEN UNTER SCHUTZGAS

WO 01/39897

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing molding materials and coatings on substrates by curing radiation curable materials under a protective gas, by irradiation with light. The method is characterized in that said protective gas is a gas that is heavier than air and in that the protective gas is prevented from escaping sideways during the radiation curing by a suitable device or measures.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Formmassen und Beschichtungen auf Substraten durch Härtung von strahlungshärtbaren Massen unter Schutzgas durch Bestrahlung mit Licht dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Schutzgas um ein Gas handelt, das schwerer ist als Luft, und das seitliche Wegfließen des Schutzgases während der Strahlungshärtung durch eine geeignete Vorrichtung oder Maßnahmen verhindert wird.

## Lichthärtung von strahlungshärtbaren Massen unter Schutzgas

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formmassen und Beschichtungen auf Substraten durch Härtung von strahlungshärtbaren Massen unter Schutzgas durch Bestrahlung mit Licht dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Schutzgas um 10 ein Gas handelt, das schwerer ist als Luft und das seitliche Wegfließen des Schutzgases während der Strahlungshärtung durch eine geeignete Vorrichtung oder Maßnahmen verhindert wird.

Bei der Strahlungshärtung von radikalisch polymerisierbaren 15 Verbindungen, z.B. von (Meth)acrylatverbindungen kann eine starke Inhibierung der Polymerisation bzw. Härtung durch Sauerstoff, auftreten. Diese Inhibierung führt zu einer unvollständigen Härtung an der Oberfläche und so z.B. zu klebrigen Beschichtungen.

20 Dieser Sauerstoffinhibierungseffekt kann durch den Einsatz hoher Fotoinitiatormengen, durch Mitverwendung von Coinitiatoren, z. B. Aminen, energiereicher UV-Strahlung hoher Dosis, z.B. mit Quecksilberhochdrucklampen oder durch Zusatz von barrierebildenden Wachsen vermindert werden.

25

Bekannt ist auch die Durchführung der Strahlungshärtung unter einem inerten Schutzgas, z.B. aus EP-A-540884, aus Joachim Jung, RadTech Europe 99, Berlin 08. bis 10.11.1999 in Berlin (UV-Applications in Europe Yesterday-Today Tomorrow).

30

Gewünscht ist ein Verfahren der Strahlungshärtung bei dem auf energiereiche UV-Lichtquellen und die damit verbundenen, notwendigen Sicherheitsmaßnahmen verzichtet werden kann. Gleichzeitig soll das Verfahren aber möglichst einfach durchzuführen sein.

35

Strahlungshärtbare Massen können ohne Wasser oder organische Lösungsmittel verarbeitet werden. Daher eignet sich das Verfahren der Strahlungshärtung für Lackierungen welche in mittleren oder kleinen Handwerksbetrieben oder im häuslichen Bereich durchgeführt werden. Bisher hat aber die aufwendige Durchführung des Verfahrens und die dazu benötigten Vorrichtungen, insbesondere die UV-Lampen, eine Anwendung der Strahlungshärtung in diesen Bereichen verhindert.

45

Aufgabe der Erfindung war daher ein einfaches Verfahren der Strahlungshärtung, welches auch in kleinen Handwerksbetrieben oder im häuslichen Bereich anwendbar ist und generell geeignet ist, dreidimensional beschichtete Gegenstände auszuhärten.

5

Die Aufgabe wurde gelöst durch das eingangs definierte Verfahren.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Beschichtungen auf planaren Flächen (zweidimensionales Härtungsverfahren) oder auch 10 Beschichtungen auf dreidimensionale Formkörpern mehrseitig oder allseitig gehärtet werden (dreidimensionales Härtungsverfahren)).

Bei dem Verfahren wird ein Schutzgas verwendet, welches schwerer ist als Luft. Das Molgewicht des Gases ist daher größer als 15 28,8 g/mol (entspricht dem Molgewicht eines Gasgemisches von 20 % Sauerstoff und 80 % Stickstoff), vorzugsweise größer 32, insbesondere größer 35 g/mol. In Betracht kommen z.B. Edelgase wie Argon, Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Besonders bevorzugt ist Kohlendioxid.

20

Die Versorgung mit Kohlendioxid kann aus Druckbehältern, gefüllten Verbrennungsgasen z.B. von Erdgas oder als Trockeneis erfolgen. Als vorteilhaft, insbesondere für Anwendungen im nicht industriellen oder im kleinindustriellen Bereich wird die Versorgung mit Trockeneis gesehen. Da Trockeneis als Feststoff in einfachen mit Schaumstoffen isolierten Behältern transportiert und gelagert werden kann. Das Trockeneis kann als solches verwendet werden, bei den üblichen Verwendungstemperaturen liegt es dann gasförmig vor.

30

Das Schutzgas ist schwerer als Luft, Luft wird daher nach oben verdrängt. Verhindert werden muß das seitliche Entweichen des Gases.

35 Dazu können unterschiedlichste Vorrichtungen oder Maßnahmen geeignet sein.

Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Behälters als Tauchbecken. Dieses Verfahren ist insbesondere geeignet für das dreidimensionale Beschichtungsverfahren.

Das Schutzgas wird in den Behälter eingefüllt und die Luft daraus verdrängt.

45 Der Behälter enthält nun eine Schutzgasatmosphäre in die das Substrat, welches mit der strahlungshärtbaren Masse beschichtet ist, oder der Formkörper eingetaucht werden kann. Anschließend kann

die Strahlungshärtung erfolgen, z.B. durch Sonnenlicht oder durch in geeigneter Weise angebrachte Lampen.

Bei der Strahlungshärtung von beschichteten Flächen, insbesondere Bodenflächen, kann die jeweils zu härtende Fläche durch geeignete Vorrichtungen, insbesondere Stellwände abgegrenzt werden, so daß das Schutzgas während der Bestrahlungsdauer nicht entweichen kann.

10 Durch das Verfahren können weiterhin bedruckbare oder bedruckte Substrate beschichtet und strahle gehärtet werden. Als Substrate in Betracht kommen z.B. Papier, Karton, Folien oder Textilien. Bei der strahlungshärtbaren Beschichtung kann es sich um die Druckfarbe oder einen Überdrucklack handeln. Die Strahlungshärtung kann unmittelbar beim Druckverfahren, z.B. in der Druckmaschine erfolgen. Als Druckverfahren genannt seine Offset-, Tief-, Hoch-, Flexo- oder Tampondruckverfahren.

Während der Strahlungshärtung beträgt der Sauerstoffgehalt in der Schutzgasatmosphäre vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gasmenge in der Schutzgasatmosphäre; insbesondere können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren leicht Sauerstoffgehalte unter 1 % auch unter 0,1 % und sogar unter 0,01 Gew.-% eingestellt werden.

Unter Schutzgasatmosphäre wird dabei das Gasvolumen verstanden, welches das Substrat in einem Abstand von bis zu 10 cm von seiner Oberfläche umgibt.

30 Im Falle der Verwendung von Trockeneis als Schutzgas kann z.B. eine Beschickung der Tauchbecken, die unter Umständen gleichzeitig Lagerbehälter für Trockeneis sind, einfach erfolgen. Die Überwachung des Kohlendioxidverbrauchs ist unmittelbar am Verbrauch des Trockeneisfeststoffes zu bestimmten. Trockeneis verdampft bei -78,5°C direkt zu gasförmigem Kohlendioxid. In einem Becken wird dadurch verwirbelungsarm Luftsauerstoff nach oben aus dem Becken verdrängt.

40 Der Restsauerstoff kann mit handelsüblichen Luftsauerstoffmeßgeräten bestimmt werden. Das Becken kann zur Minimierung von Gasverlusten und evtl. auch gegen Erwärmung bei Nichtbetriebszeiten abgedeckt werden. Wegen der sauerstoffreduzierten Atmosphäre im Tauch- und Vorratsbecken und der damit verbundenen Erstickungsgefahr sollten geeignete Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden.

Ebenso sollte in angrenzenden Arbeitsbereichen eine ausreichende Belüftung und Kohlendioxidabfluß sichergestellt werden.

Die lackierten Gegenstände können einzeln mit Hebe- und Senkvorrichtungen oder über fließbandähnliche Vorrichtungen bei Serienlackierungen in das Tauchbecken zur Belichtung abgesenkt werden. Um ein möglichst vollständiges Fluten des Gegenstandes zu gewährleisten ohne zuviel Luft mit in die Bestrahlungszone zu reißen, ist entweder ein langsames Absenken bzw. Heben oder die Verwendung von Vor- und Nachflutern geeignet. Die Vor- bzw. Nachfluter sind eine Erweiterung der Inertgasbecken, um Luftwirbelungszonen von der Bestrahlungszone zu trennen. Dazu kann das Inertgasbecken von der Belichtungszone ausgehend sowohl in die Höhe als auch beidseitig in die Breite erweitert werden. Die Ausmaße der Vorfluter sind in erster Linie abhängig von Ein- und Aus-tauchgeschwindigkeit und von der Geometrie des Gegenstandes.

Die Dauer der Bestrahlung hängt vom gewünschten Härtungsgrad der Beschichtung oder des Formkörpers ab. Der Härtungsgrad lässt sich im einfachsten Fall an der Entklebung oder an der Kratzfestigkeit z.B. gegenüber dem Fingernagel oder gegenüber anderen Gegenständen wie Bleistift-, Metall- oder Kunststoffspitzen bestimmen. Ebenso sind im Lackbereich übliche Beständigkeitsprüfungen gegenüber Chemikalien, z.B. Lösemittel, Tinten etc. geeignet. Ohne Be-schädigung der Lackflächen sind vor allem spektroskopische Methoden, insbesondere die Raman- und Infrarotspektroskopie, oder Messungen der dielektrischen oder akustischen Eigenschaften usw. geeignet. Die Strahlungshärtung kann durch Sonnenlicht erfolgen oder durch Lampen, welche vorzugsweise im Tauchbecken so ange-bracht sind, dass die gewünschte mehrseitige oder allseitige Här-tung der beschichteten Substrate erfolgt.

Für flächige immobile Substrate z.B. Fußböden oder am Boden fixierte Gegenstände können einfache Eindämmvorrichtungen zur Vermeidung des Abflusses von Kohlendioxid angebracht werden. Beispiele sind das Abdichten des Türbereichs in Räumen z.B. bis zu 40 cm Höhe ab Fußboden z.B. mit verklebten Folien, oder aus aufstellen von Wänden aus Holz, Kunststoff, aufgespannten Folien oder Papierbahnen. Das Kohlendioxidgas kann durch Einfüllen aus Gasflaschen oder als Trockeneis erfolgen. Weiterhin können Behälter mit Trockeneis hängend abgebracht werden, aus denen Kohlen-dioxid auf das zu härtende Material ausströmen kann.

Die strahlungshärtbare Masse enthält strahlungshärtbare Verbindungen als Bindemittel. Dies sind Verbindungen mit radikalisch oder kationisch polymerisierbaren und daher strahlungshärt-baren ethylenisch ungesättigten Gruppen. Vorzugsweise enthält die

## 5

strahlungshärtbare Masse 0,001 bis 12, besonders bevorzugt 0,1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 7 Mol, strahlungshärtbare ethylenisch ungesättigte Gruppen auf 1000 g strahlungshärtbare Verbindungen.

5

Als strahlungshärtbare Verbindungen kommen z. B. (Meth)acrylverbindungen, Vinylether, Vinylamide, ungesättigte Polyester z.B. auf Basis von Maleinsäure oder Fumarsäure gegebenenfalls mit Styrol als Reaktivverdünner oder Maleinimid/Vinylether-Systemen 10 in Betracht.

Bevorzugt sind (Meth)acrylatverbindungen wie Polyester(meth)-acrylate, Polyether(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Epoxi(meth)acrylate, Silikon(meth)acrylate, acrylierte Poly-15 acrylate.

Vorzugsweise handelt es sich bei mindestens 40 Mol-% besonders bevorzugt bei mindestens 60 Mol-% der strahlungshärtbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen um (Meth)acrylgruppen.

20

Die strahlungshärtbaren Verbindungen können weitere reaktive Gruppen, z.B. Melamin-, Isocyanat-, Epoxid-, Anhydrid-, Alkohol-, Carbonsäuregruppen für eine zusätzliche thermische Härtung, z. B. durch chemische Reaktion von Alkohol-, Carbonsäure-, Amin-, 25 Epoxid-, Anhydrid-, Isocyanat- oder Melamingruppen, enthalten (dual cure).

Die strahlungshärtbaren Verbindungen können z.B. als Lösung, z.B. in einem organischen Lösungsmittel oder Wasser, als wässrige Dis-30 pension, als Pulver vorliegen.

Bevorzugt sind die strahlungshärtbaren Verbindungen und somit auch die strahlungshärtbaren Massen bei Raumtemperatur fließfähig. Die strahlungshärtbaren Massen enthalten vorzugsweise 35 weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% organische Lösemittel und/oder Wasser. Bevorzugt sind sie lösungsmittelfrei und wasserfrei (100 % Feststoff).

Die strahlungshärtbaren Massen können neben den strahlungshärtbaren Verbindungen als Bindemittel weitere Bestandteile enthalten. In Betracht kommen z.B. Pigmente, Verlaufsmittel, Farbstoffe, Stabilisatoren etc.

Für die Härtung mit UV-Licht werden im allgemeinen Photo-45 initiatoren verwendet.

Als Photoinitiatoren in Betracht kommen z.B. Benzophenon, Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton, Anthron und halogenierte Benzophenone. Ferner eignen sich Benzoin und seine Derivate. Ebenfalls wirksame Photoinitiatoren sind 5 Anthrachinon und zahlreiche seiner Derivate, beispielsweise  $\beta$ -Methylanthrachinon, tert.-Butylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäureester und, besonders wirksam, Photoinitiatoren mit einer Acylphosphinoxidgruppe wie Acylphosphinoxide oder Bisacylphosphinoxide, z.B. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid 10 (Lucirin<sup>®</sup> TPO).

Soweit die strahlungshärtbaren Massen Photoinitiatoren enthalten, sollten diese Photoinitiatoren Absorptionswellenlängen im Bereich des emittierten Lichts haben. Geeignete Photoinitiatoren für 15 sichtbares Licht, welches keine UV-Anteile enthält, sind insbesondere die obengenannten Photoinitiatoren mit Acylphosphinoxidgruppen.

Es ist ein Vorteil der Erfindung, daß der Gehalt der Photoinitiatoren in der strahlungshärtbaren Masse gering sein kann 20 oder auf Photoinitiatoren ganz verzichtet werden kann.

Vorzugsweise enthalten die strahlungshärtbaren Massen weniger als 10 Gew.-Teile, insbesondere weniger als 4 Gew.-Teile, besonders 25 bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-Teile Photoinitiator auf 100 Gew.-Teile strahlungshärtbare Verbindungen.

Ausreichend ist insbesondere eine Menge von 0 Gew.-Teilen bis 1,5 Gew.-Teilen, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-Teil Photoinitiator. 30

Die strahlungshärtbare Masse kann nach üblichen Verfahren auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht werden oder in die entsprechende Form gebracht werden.

35 Die Strahlungshärtung kann dann erfolgen, sobald das Substrat von dem Schutzgas umgeben ist.

Die Strahlungshärtung kann mit allen Lampen, welche auch bisher 40 für die Strahlungshärtung eingesetzt wurden, erfolgen. Die Strahlungshärtung kann mit Elektronenstrahlen, Röntgen- oder Gammastrahlen, UV-Strahlung oder sichtbarem Licht erfolgen. Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Strahlungshärtung mit sichtbarem Licht, welches nur geringe oder auch keine 45 (Wellenlängen unter 300 nm enthält, erfolgen kann.

Die Strahlungshärtung beim erfindungsgemäßen Verfahren kann daher mit Sonnenlicht erfolgen oder mit Lampen, welche als Sonnenlichtersatz dienen. Diese Lampen strahlen im sichtbaren Bereich oberhalb 400 nm ab und haben keine oder kaum UV-Lichtanteile unter 5 300 nm).

Insbesondere beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren der Anteil von Strahlung im Wellenlängenbereich unter 300 nm weniger als 20 %, vorzugsweise weniger als 10 %, besonders bevorzugt weniger 10 als 5 %, insbesondere weniger als 1 bzw. 0,5 % oder weniger als 0,1 % des Integrals der abgestrahlten Intensität über den gesamten Wellenlängenbereich unterhalb 1000 nm.

Bei der vorstehenden Strahlung handelt es sich um die tatsächlich 15 für die Härtung zur Verfügung stehende Strahlung, also bei Verwendung von Filtern um die Strahlung nach Filterdurchgang.

In Betracht kommen Lampen, die ein Linienspektrum aufweisen, daß heißt nur bei bestimmten Wellenlängen abstrahlen, z. B. Leucht- 20 dioden oder Laser.

In Betracht kommen ebenfalls Lampen mit Breitbandspektrum, daß heißt, einer Verteilung des emittierten Lichts über einen Wellenlängenbereich. Das Intensitätsmaximum liegt dabei vorzugsweise im 25 sichtbaren Bereich oberhalb 400 nm.

Genannt seien z.B. Glühlampen, Halogenlampen, Xenonlampen. Ge- 30 nannt seien auch Quecksilberdampflampen mit Filtern zur Vermei- dung oder Verringerung von Strahlung unter 300 nm.

Ebenso geeignet sind gepulste Lampen z.B. Fotoblitzlampen oder Hochleistungsblitzlampen (Fa. VISIT). Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist die Einsetzbarkeit von Lampen mit niedrigem Energiebedarf und niedrigem UV-Anteil, z.B. von 500 Watt Halogen-Lam- 35 pen, wie sie zu allgemeinen Beleuchtungszwecken eingesetzt werden. Dadurch kann sowohl auf eine Hochspannungseinheit zur Stromversorgung (bei Quecksilberdampflampen) sowie gegebenenfalls auf Lichtschutzmaßnahmen verzichtet werden. auch besteht mit Halogen-lampen auch an Luft keine Gefährdung durch Ozonentwicklung wie 40 bei kurzweligen UV-Lampen. Dadurch wird die Strahlungshärtung mit transportablen Bestrahlungsgeräten erleichtert und Anwendungen „vor Ort“, also unabhängig von feststehenden industriellen Härtungsanlagen sind möglich.

45 Für den mobilen Einsatz und für Anwendungen, die eine Vielzahl von Lampen zur Ausleuchtung des Substrates benötigen sind besonders Lampen, beinhaltend Lampengehäuse mit Reflektor, evtl. vor-

handenen Kühleinrichtungen, Strahlungsfiltern und Stromquellenanschluß geeignet, die ein geringes Gewicht z.B. unter 20 kg vorzugsweise unter 8 kg, haben.

5 Besonders leichte Lampen sind z.B. Halogenlampen, Glühlampen, Leuchtdioden, tragbare Laser, Fotoblitzlampen etc. Diese Lampen zeichnen sich auch durch besonders leichte Einbaumöglichkeit in Behälterinnenräume oder Behälterwandungen aus. Ebenso wird der technische Aufwand zur Stromversorgung vor allem im Vergleich zu  
10 bisher industrieüblichen Quecksilberdampfstrahlern im Mittel- und Hochdruckbereich verringert. Als bevorzugte Stromquellen der Lampen dienen neben Netzkraftstrom vor allem haushaltsübliche Wechselspannung, z.B. 220 V/50 Hz oder die Versorgung mit transportablen Generatoren, Batterien, Akkumulatoren, Solarzellen, etc.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Beschichtungen auf Substraten und zur Herstellung von Formkörpern.

20 Als Substrate in Betracht kommen z. B. solche aus Holz, Kunststoffe, Metall, mineralische oder keramische Materialien.

Als Formkörper genannt seien z. B. Verbundwerkstoffe, die z. B. mit strahlungshärtbarer Masse getränkte Fasermaterialien oder  
25 Gewebe enthalten, oder Formkörper für die Stereolithographie.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß die Abstände zwischen Lampen und strahlungshärtbarer Masse gegenüber der Härtung an Luft vergrößerbar sind. Insgesamt können geringere Strahlungsdosen eingesetzt werden und eine Strahlereinheit kann zur Aushärtung größerer Flächen verwendet werden.

Damit ermöglicht das Verfahren zusätzlich zu üblichen Anwendungen der Strahlungshärtung neue Anwendungen im Bereich der Härtung von  
35 Beschichtungen und Formmassen komplizierter dreidimensional geformter Gegenstände z.B. Möbel, Fahrzeugkarosserien, Gehäuse- und Gerätebau, bei mobilen Einsätzen wie Fuß- und Hallenbodenlackierung. Wegen des geringen technischen und materiellen Aufwandes ist das Verfahren auch geeignet für mittlere und kleine Handwerksbetriebe, den Heimarbeits- und do it yourself-Bereich.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Es wurde eine strahlungshärtbare Masse durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt.

35 Gew.-% Laromer® LR 8987 (BASF Aktiengesellschaft), ein  
5 Urethanacrylat  
20 Gew.-% Hexandioldiacrylat,  
38,5 Gew.-% Laromer® LR 8863, ein Polyetheracrylat  
3,5 Gew.-% Iragucure® 184 (Ciba Spezialitätenchemie), ein  
Photoinitiator  
10 0,5 Gew.-% Lucirin® TPO (BASF) ein Photoinitiator  
2 Gew.-% Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie), ein UV-Ab-  
sorber  
1,5 Gew.-% Tinuvin® 292, ein UV Absorber

15 Mit dieser Masse wurde eine Glasscheibe lackiert (Schichtdicke  
50 µm).

In einen Behälter der Tiefe 60 cm mit Durchmesser 40 cm werden  
500 g Trockeneis eingefüllt. Nach ca. 60 min beträgt der Restsau-  
20 erststoffanteil ca. 10 cm unterhalb des oberen Behälterrandes  
3 Gew.-% und bei 45 cm Tiefe 0,01 Gew.-%. Auf die 45 cm Ebene  
wird die Glasscheibe eingelegt und 2 min mit einer 500 Watt Halo-  
genlampe im Abstand von 50 cm zur Halogenlampe bestrahlt. Die  
Lackierung ist hochkratzfest und kann mit einem Holzspatel sowie  
25 einem weißen Schreibmaschinenpapier unter manuellem Druck und  
Reiben nicht angekratzt werden.

Im Vergleich dazu wird unter gleichen Bedingungen an Luft  
bestrahlt. Die Lackierung blieb flüssig. Im Vergleich dazu wird  
30 auf einem Transportband bei 10 m/min Bandgeschwindigkeit unter  
einer Quecksilberhochdrucklampe mit 120 W/cm (Fa. IST) mit Lampe-  
nabstand 15 cm zweimal belichtet.. Die Lackierung konnte nicht  
kratzfest ausgehärtet werden.

### 35 Beispiel 2

Die strahlungshärtbare Masse entsprach Beispiel 1.

Die strahlungshärtbare Masse wurde als Klarlack auf das Gehäuse  
40 eines Autoaußenspiegel aufgetragen und erfindungsgemäß wie in  
Beispiel 1 beschrieben gehärtet. Die erhaltene Lackierung war  
hochkratzfest.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formmassen und Beschichtungen  
5 auf Substraten durch Härtung von strahlungshärtbaren Massen unter Schutzgas durch Bestrahlung mit Licht dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Schutzgas um ein Gas handelt, das schwerer ist als Luft, und das seitliche Wegfließen des Schutzgases während der Strahlungshärtung durch eine geeignete Vorrichtung oder Maßnahmen verhindert wird.  
10
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein dreidimensionales Härtungsverfahren handelt.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat oder die Formmasse in ein Tauchbecken, welches das Schutzgas enthält, eingetaucht wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es  
20 sich bei dem Substrat um eine Bodenfläche oder bedruckbare oder bedruckte Substrate handelt und das seitliche Wegfließen des Schutzgases durch seitliche Begrenzungen verhindert wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Schutzgas um Kohlendioxid handelt.  
25
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas durch Verdampfen von Trockeneis  
30 hergestellt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt in der Schutzgasatmosphäre, welche das Substrat in einem Abstand von bis zu  
35 10 cm von seiner Oberfläche umgibt, kleiner 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gasmenge, beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse 0,001 bis 12 Mol  
40 strahlungshärtbare ethylenisch ungesättigte Gruppen auf 1000 g strahlungshärtbare Verbindungen enthält.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens 60 mol-% der strahlungshärtbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen um (Meth)acrylgruppen handelt.  
45

## 11

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbaren Massen weniger als 10 Gew.-Teile Photoinitiator, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge an strahlungshärtbaren Verbindungen enthalten.

5

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit einer Lichtquelle erfolgt, die Licht im sichtbaren Bereich oberhalb 300 nm abstrahlt und üblicherweise als Ersatz für Sonnenlicht verwendet wird.

10

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit Sonnenlicht, Halogenlampen oder Glühlampen Leuchtdioden oder Laser erfolgt.

15

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Beschichtung von Kraftfahrzeugen, z.B. Straßen-, Schienen- und Luftfahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugkarosserien und Kraftfahrzeugteilen.

20

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Beschichtung von Formteilen aus Holz, Kunststoffen, Metall, mineralischen und keramischen Materialien.

25

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beschichtung von Bodenbelägen.

30

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern, z.B. Verbundwerkstoffen oder Formkörpern für die Stereolithographie.

35

40

45